

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-232467

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)9月28日

H 01 L 31/04

C-6851-5F

審査請求 未請求 請求項の数 35 (全14頁)

⑭ 発明の名称 太陽電池装置およびその製造方法

⑮ 特 願 昭63-3925

⑯ 出 願 昭63(1988)1月13日

優先権主張 ⑰ 1987年1月13日 ⑱ 西ドイツ(DE) ⑲ P 37 00 792.0

⑳ 発 明 者	ヘルムート・ヘーゲル	ドイツ連邦共和国 デイー 8023 ミュンヒエン・ブラッハ・ザイトナーシュトラッセ・28
㉑ 発 明 者	ラルフ・エム・カーン	ドイツ連邦共和国 デイー 8137・ベルク・アツセンブツヒャーシュトラッセ・67
㉒ 出 願 人	ヘルムート・ヘーゲル	ドイツ連邦共和国 デイー 8023 ミュンヒエン・ブラッハ・ザイトナーシュトラッセ・28
㉓ 出 願 人	ラルフ・エム・カーン	ドイツ連邦共和国 デイー 8137・ベルク・アツセンブツヒャーシュトラッセ・67
㉔ 代 理 人	弁理士 山川 政樹	外2名

明細書の抄写(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

太陽電池装置およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 複数の太陽電池素子を含み、各太陽電池素子は細長い電極と、この細長い電極の周囲に配置された光起電力層とを備え、各太陽電池素子は、それ自体ユニットとして、対向電極を有する個々別々の電圧セルを形成することを特徴とする太陽電池装置。
- (2) 請求項1記載の装置において、前記対向電極は各前記太陽電池素子の周縁部の導電コイル手段であることを特徴とする装置。
- (3) 請求項1記載の装置において、各前記太陽電池素子の周縁部が、それぞれの太陽電池素子の長手方向に配置されている少なくとも1個の対向電極に導電接触していることを特徴とする装置。
- (4) 請求項1記載の装置において、複数の太陽電池素子の周縁部がほぼ平坦な対向電極に導電接触することを特徴とする装置。

(5) 請求項1記載の装置において、前記太陽電池素子の周縁部が互いに導電接触することを特徴とする装置。

(6) 請求項1記載の装置において、各前記太陽電池素子は、光入射側とは離れている側の周縁部に前記対向電極を構成する導電層を有することを特徴とする装置。

(7) 請求項6記載の装置において、前記対向電極を構成する前記導電層の、入射光に向かう側が反射性であることを特徴とする装置。

(8) 請求項1記載の装置において、各太陽電池素子のための対向電極を構成するためにその各太陽電池素子を囲む少くとも部分的に透明な導電性プラスチック層を更に含むことを特徴とする装置。

(9) 請求項1記載の装置において、複数の前記太陽電池素子が組込まれる少くとも部分的に透明な導電性プラスチック層を更に含む、その層は太陽電池素子のための前記対向電極を構成することを特徴とする装置。

10 請求項1記載の装置において、各前記太陽電

特開昭63-232467(2)

池素子を囲む電気絶縁性の透明なプラスチック層を更に含み、電氣的に相互接続された少くとも2個の太陽電池素子が逆光起電力関係で被覆されることを特徴とする装置。

(11) 請求項1記載の装置において、複数の前記太陽電池素子が相互に平行に並置された関係で平面内に配置されることを特徴とする装置。

(12) 請求項1記載の装置において、複数の前記太陽電池素子が2つ以上の層の内部に、重ね合わされた関係で、かつ周縁部が電氣的に接触して配置されることを特徴とする装置。

(13) 請求項1記載の装置において、個々の太陽電池素子は糸状であることを特徴とする装置。

(14) 請求項1記載の装置において、前記個々の太陽電池素子の光入射側は凸面であることを特徴とする装置。

(15) 請求項1記載の装置において、太陽電池素子の横断面を多角形とするために太陽電池素子は変形されることを特徴とする装置。

(16) 請求項1記載の装置において、個々の太陽電

池素子の横断面の面積の大きな部分を占めることを特徴とする装置。

(21) 請求項1記載の装置において、前記光起電力層はプラスチック材料のようなたわむ有機材料を含むことを特徴とする装置。

(22) 請求項2記載の装置において、前記光起電力層は複数の種々のプラスチック化合物層を含むことを特徴とする装置。

(23) 請求項1記載の装置において、前記光起電力層は、光作用性有機物質と光作用性無機物質から組合わされた複数の種々の光起電力層部分を含むことを特徴とする装置。

(24) 請求項1記載の装置において、色感知手段を含むことを特徴とする装置。

(25) 請求項1記載の装置において、光作用性物質を増感させる活性体を含むことを特徴とする装置。

(26) 請求項1記載の装置において、個々の太陽電池素子は、本質的にドープされていない物質の層内に埋込まれ、各2個の並置されている太陽電池素子は逆の光起電力関係で配置されることを特徴

とする装置。

(17) 請求項1記載の装置において、個々の太陽電池素子は非織構造で一緒に接続されることを特徴とする装置。

(18) 請求項1記載の装置において、前記対向電極は入射光側から離れた側で平らな導体トラックの形であることを特徴とする装置。

(19) 請求項1記載の装置において、太陽電池素子は一緒に接続されて織られた構造を形成し、織られた構造の横糸は光起電力動作を行う層であり、この層はそれぞれの細長い中心電極の周囲に逆の関係で配置され、かつ好ましくは、織られた構造中の太陽電池素子の交点において導電接触し、横糸の細長い中心電極と縦糸の細長い中心電極は、前記織られた構造を構成している素子の逆の極であり、それらの極は縦横関係で接続されることを特徴とする装置。

(20) 請求項1記載の装置において、前記中心電極は、それを囲む光起電力層と比較して、素子の横

断面の面積の大きな部分を占めることを特徴とする装置。

(27) 請求項1記載の装置において、それぞれの本質的にドープされていない1層が個々の素子中の各2つの光作用層の間に設けられることを特徴とする装置。

(28) 請求項1記載の装置において、第1の前記中心電極は第1の光作用性物質で被覆され、別の前記中心電極はそれぞれ他の光作用性物質で被覆され、それらの被覆は境界層において接触し、それらの被覆の間には希望により1層が挟まれることを特徴とする装置。

(29) 請求項1記載の装置において、前記細長い中心電極は1つの光作用性物質で被覆されるだけであり、したがってそれらの中心電極は、対向電極が接触するそれぞれ別の光作用性物質の層内に一緒に埋込まれることを特徴とする装置。

(30) 請求項1記載の装置において、相互に囲む関係で配置されているp層とn層が設けられているそれぞれの中心電極が、少くとも1つの光起電力層が設けられている平らな対向電極上で電氣的に

特開昭63-232467(3)

通じるといふ条件において、糸状太陽電池素子の態様で構成され、前記中心電極の1つの導電形の層が対向電極の別の導電形の層に接触することを特徴とする装置。

(31) 相互に平行な関係で配置されている複数の中心電極が、それらの電極を囲んでいる光起電力層により電気的に相互接続されることを特徴とする太陽電池装置の電極組立体。

(32) 請求項31記載の組立体において、前記中心電極は互いに角度を有して配置されることを特徴とする組立体。

(33) 請求項31記載の組立体において、相互に並置された関係で配置される複数の細長い中心電極と、入射光側から離れた側に配置される平らな対向電極とを備え、複数の中心電極は一緒になつて前記対向電極に関連させられ、前記対向電極は太陽電池装置の太陽電池の長手方向延長部の少くとも主要部分の上で、前記太陽電池の半導体ケーシングの外側により導電接続されることを特徴とする組立体。

公知の光起電力電池（以下、簡単にするために太陽電池と呼ぶ）においては、日光に向けられている光電的に動作する層の上に配置されている電極が、太陽電池装置への光の自由な入射をかなり妨げる。入射光の大部分が、光学的に動作する層に入射する前に、太陽電池装置の光入射側に配置されて、電極または電極の一部として作用する透明な導電性被覆層に吸収される。

光起電力により発生された電荷がその発生された場所で金属電極へ取出された、太陽電池装置の半導体層を横方向に延長している電荷路のために、大きな電圧損失と、電流の熱損失および高レベルの再結合損失が起る。

（発明の課題）

本発明の目的は、従来の太陽電池の上記欠点およびその他の欠点が無いか、少くとも少くした太陽電池装置を得ることである。

本発明の別の目的は、簡単に、一層経済的なやり方で電力を発生し、高い効率で動作する太陽電池装置を得ることである。

(34) 細長い導電性中心電極に対して清浄工程と、被覆工程と、ドーピング工程と、熱処理工程とを順次連続して行い、仕上げられた光作用性被覆が施された中心電極の連続線を織られた構造中に形成することを特徴とする、複数の細長い太陽電池を有する太陽電池装置を製造する方法。

(35) 細長い導電性中心電極に対して清浄工程と、被覆工程と、ドーピング工程と、熱処理工程とを順次連続して行い、仕上げられた光作用性被覆が施された中心電極の連続線を与えられた長さの部分に分割し、それらの部分を互いに動作協力させることを特徴とする複数の細長い太陽電池を有する太陽電池装置を製造する方法。

3. 発明の詳細な説明

（産業上の利用分野）

本発明は、全体として、複数の太陽電池素子と、この太陽電池素子のための電極組立体とを備える太陽電池装置、およびその太陽電池の製造方法に関するものである。

（従来の技術）

本発明の別の目的は、簡単なモジュール型構造の太陽電池装置を得ることである。

本発明の別の目的は、使用および動作の融通性が非常に高い電極組立体を得ることである。

本発明の更に別の目的は、便利かつ合理的なやり方で実施でき、製造される太陽電池装置に関して種々の構造上の要求に合わせるために融通性に富む太陽電池装置の製造方法を得ることである。

（課題を解決するための手段）

本発明に従つて、太陽電池装置においては、それらの目的およびその他の目的は、細長い電極の周囲に光起電力線を有する複数の太陽電池素子を含む装置により達成される。各太陽電池素子は、それ自体ユニットとして、対向電極を有する個々の別々の電圧セルを構成する。各太陽電池素子は線状または糸状の構造とすることができる。

したがつて、本発明の原理に従つた構造の太陽電池を以後は全体として「糸状または線状太陽電池」と呼ぶことにする。太陽電池は中心部に導電性の糸状または線状の電極を有する。とくに、電

特開昭63-232467(4)

極はたとえば薄い金属線または金属化した織糸で構成される。その織糸には光起電力を生ずるように機能する半導体物質が被覆される。半導体物質への入射光の作用により発生された電荷キャリアが、各太陽電池素子ごとにただ2つの逆極性接続部すなわち端子が存在するように、すなわち、太陽電池の中心部にある電極（以後、中心電極と呼ぶ）の所に1つのそのような端子すなわち接続部が存在し、かつ、太陽電池の外側に1つの接続部すなわち端子が存在するように、および、太陽電池装置が、たとえば、太陽電池の長手方向に太陽電池を複数の電池部分に分割することがないようにして、電極の半径方向外側の周面において逆極性の形で取出される。

上記表現「糸状または線状」は中心電極のどのような横断面形状、および糸状または線状の太陽電池の外周形状または半導体被覆も包含するものである。また、その表現は、たとえば単一糸状あるいは多重糸状中心電極と、糸状または線状太陽電池のたわむ構造または硬質もしくは半硬質の構

本発明の線状または糸状の太陽電池は非常に高速で連続製造でき、かつ組合わせて非常に広い範囲の平行な層および織物状平板または非織平板を得ることができ、および、一方では、従来は使用されていた唯一のものであつた半導体物質の代りに、無機物質ばかりでなく光起電力的に動作する有機物質も採用できる。その種の有機物質に太陽電池構造の形をとくに有利に適用できるのは糸状または線状の形である。それは製造コストが低いばかりでなく、実際上任意のやり方で形成および変形でき、かつ非常に薄い層を形成できる。したがって、本発明の線状または糸状の太陽電池により、構造素子の部品として、たとえば織物への被覆の形で太陽電池を製造することも可能である。それはクラッディングを含むが、風力エネルギー・ローター、たとえばサボニウス(Savonius)風力発電機の丸形状でさえある、壁要素の負荷負担要素としても使用できる。

有機物質による光起電力的に動作する被覆は、多結晶無機物質あるいは非晶質無機物質を用いる

造も包含するものである。

本発明の線状または糸状太陽電池は、板状すなわちパネル状太陽電池と比較して、入射光を受ける表面に光電動作境界層または障壁層表面を生ずる。その表面は係数 π （係数3.15）だけ高い、すなわち、電流路内で電流出力が対応して高い。それは、同時に、電池内で非常に短い、すなわち、中心電極と外部電池境界の間でそれぞれ半径方向内側と半径方向外側に直線的に短い。中心電極のために、本発明に従つてそのようにして増大される太陽電池境界層表面の少くとも50%が、電極の陰になることなしに入射光を受け、更に、それ自体入射光に垂直であることを考えると、円筒形にすることも好ましい。中心電極の周囲の光電的に活性な半導体物質の配置により、本発明の太陽電池の境界層の周面の残りの部分（中心電極の後ろにある）も、好ましくは光の屈折作用により光起電力の目的のために使用される。同様の理由で、線状または糸状の中心電極の表面も金属化でき、または金属被覆により反射性にできる。

場合よりも薄くて、または容易に厚くすることができ、吸収率を高くできる可能性がある。中心電極の被覆の厚さをそのように薄く、たとえば数 μm 、にすると、糸状または線状太陽電池の横断面を中心電極でほとんど占めることができる。そのように薄い層は、入射光が見られる側に配置されている電極を含む従来の方法では、接触を正しく制御できない。光起電力的に動作する有機物質で構成した太陽電池層は電極表面へ強力かつ確実に接合する。

中心電極用に適当な材料は、たとえば高導電性炭素繊維、またはたとえば、Ag, Cu, Al, Fe, W, Ni, Zn 等、またはそれらの金属の導電性合金を含む金属線、あるいはその他の導電層である。中心電極は金属たとえば酸化すずを被覆されたガラス繊維、または従来の方法で製造される金属化された織物繊維も含むことができる。その場合には、金属層の厚さは0.5~25 μm であつて、電気化学的に強化することもできる。

使用される無機半導体物質はセレン、シリコン、

特開昭63-232467(5)

銅酸化銅(Cu_2O)、硫化銅(Cu_2S)、および硫化カドミウム(CdS)等のような、その目的のために知られている物質であり、とくに公知のp形およびn形の不純物をドーブされた広域二重層の形におけるものである。

本発明に従つて使用できる、光起電力的に動作できる有機物質又は半導体材料は、低い分子量の光活性ドナー化合物とすることができる。

おそらくは吸着性物質を除き、電子供与置換基を有し、または有しないほぼ任意の芳香族物質すなわち複素環式物質が本発明に従つて使用するのに適当なことが認められた。電子供与分子基は、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等である。適当な芳香族供与体物質はたとえばアントラセン、クリセン、ピレンおよびトリフェニルアミンであり、適当な複素環式ドナー物質はたとえばカルバゾールおよび2-ビス-(4ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキシジアゾール(2-bis-(4-diethylaminophenyl)-1,3,4-oxidiazole)である。

基を運ぶ物質が好ましい。芳香族物質およびヘテロアロマチック(heteroaromatic)な受容体物質自体は光作用性を持ち、とくに(上記のような)適当なドナーをドーブされた時はそうである。受容体物質が低分子量である、すなわち、受容体物質が樹脂状でなければ、光作用性層としてのその応用については適当な不活性結合剤樹脂を添加する必要がある。

電子受容体物質の典型的な例は1,5-ジニトロナフタレン(1,5-dinitronaphthalene)、2,4,7-トリニトロフロレノン(2,4,7-trinitrofluorenone)、4,7-トリニトロフロレノン(2,4,7-trinitrofluorenone)、無水テトラクロロフタル酸(tetrachlorophthalic acid anhydride)、1,2-ベンゾアントラキノン(1,2-benzoanthraquinone)、9-アセチルアントラセン(9-acetylanthracene)およびs-トリシアノベンゼン(s-tricyanobenzene)である。

高度に電気的に陰性に分極化する残渣を含む高

本発明に従つて、それらの化合物を不活性結合剤により中心電極と内部光作用性層へそれぞれ与えなければならない。

高分子すなわちポリマー-ドナー物質を付加結合樹脂無しに加えることができるから、本発明に従つて使用することに関して高分子すなわちポリマー-供与体物質はとくに有利である。そのクラスの典型的な代表例はその上に結合された環上に二重結合を支持する芳香族物質のポリビニル芳香族物質、複素環式物質、ポリマーおよびコポリマー、たとえば2-ポリビニルナフタレン(2-polyvinyl naphthalene)、3-ポリビニルピレン(3-polyvinylpyrene)、N-ポリビニルカルバゾール(N-polyvinylcarbazole)、ポリアセナフチレン(polyacenaphthylene)である。

本発明に使用できる低分子量の有機光作用性受容体化合物としては、シアノ基およびニトロ基、エステル基、無水酸基、およびカルボキシル基またはキノン基のような酸性団(acid group)のような非常に電気的に陰性に分極化する残渣または

ポリマー受容体物質はあまりしばしばではない。弱い受容体ポリマーはたとえば芳香族ポリエステル(ポリエチレン・グリコール・テレフタレートのような)およびポリカーボネートである。

本発明は、好適な実施例において、無機半導体物質と光作用性有機物質を、たとえば、有機受容体層(高分子量または低分子量)を有する無機供与体層が障壁層構造を形成するように、または逆に無機物質の受容体層を有する有機物質が用いられるようにして、一緒に組合わせるものである。本質的に作用性であるドーブされない(1-)層の中間層を含むことも、有機物質と無機物質の少くとも一方を含む組合せにおいて可能である。

上記半導体物質、とくに、本発明に従つて用いられる光起電力的に動作する有機物質の光起電力効果は色増感剤を使用することにより増大できる。紫外線領域から可視光領域まで感度を移動させるのに適当な色増感剤は全体として自身で光電特性を有する、すなわち、それらの物質は光導電性であつて、光起電力特性を有する。しかし、それら

特開昭63-232467(6)

の物質の暗導電度(dark conductivity)は、無色の光電物質または僅かに着色している物質の暗導電度より全体として高い。

色増感剤は、非常に少量たとえば0.01重量%以下の着色物質に関して増感効果を既に有する。しかし、本発明に従つて、一般的には0.01~5重量%、好ましくは0.05~3重量%の色増感剤が光作用性物質に添加される。

下に、満足して、およびある場合には非常に満足して使用できる色増感剤の例を示す。

ブリリアント・グリーン(Brilliant Green)またはメチル・バイオレットのようなトリアルル・メタン染料、

ローダミンBまたはローダミン6Gのようなマサチン染料、

イオジンA、ローズ・ベンガルおよびフルオレスシンのようなフタレイン、メチレン・ブルーのようなチアジン染料、

アクリジン・イエロー、アクリジン・オレンジおよびトリパフラビン(Trypaflavine)のような

ニウム化合物のようなルイスの塩基)として、供与体・受容体型の分子錯体(molecular complexes)(電荷輸送錯体)で生ずる。

光起電力物質に加えて有利である活性剤の量はキャリア基質(substrate)に従つて変動し、光活性物質1000モルに対して一般的に約0.01~100モルである。複数の活性剤の混合物を使用することも可能である。更に、増感剤染料を使用することも可能である。

本発明に従つて、そのような活性物質を加えることにより、とくに紫外線領域において高い光感度を持ち、實際上無色である光導電層を製造することが可能である。したがって、それにより、紫外線領域において光活性層を強く活性化することが可能であり、かつ、層が強く着色されるほど多量の色増感剤を加える必要なしに、色増感剤を非常に少量加えることにより可視光における感度を高くすることも可能である。

本発明に従つて有機光起電力化合物を使用することにより、活性剤および色増感剤の少くとも一

アクリジン染料、

ピナシアノール(Pinacyanol)およびクリプトシアニン(Kryptocyanine)のようなキノリン染料、シアニンのようなシアニン染料等。

本発明に従つて、光作用性物質を増感するための活性剤を使用することも可能であり、それらの活性剤はとくに有機光作用性物質に組合わせて使用できる。

活性剤自体は光電特性を持たないが、光作用性物質の光感度をかなり増大させる。非常に多くの光作用性物質が紫外線領域の光を吸収するから好ましい(たとえばN-ポリビニルカルバゾル、およびポリエチレンのような物質)。その物質に組合わされて電荷輸送錯体(charge transfer complex)と呼ばれる物質を構成できる活性物質を加えることにより、その物質の感度を高くできる。それらの物質は、電子供与体(たとえば塩酸HCl、有機カルボキシル酸およびズルホン酸、ヘロゲン化金属のようなルイスの酸)、または電子受容体(たとえば水酸化ナトリウムNaOHまたはアンモ

方との広い範囲の可能な組合わせが与えられる。それは、利用可能な光に関して大きな利点である。有機光作用層を持つ個々の層の形で有機物質を使用できる。したがって、以下に述べるような組合わせが得られる(PVCA = N-ポリビニルカルバゾル(N-polyvinylcarbazole)、TNF= 適当なプラスチック結合剤、塩酸および水酸化ナトリウム(=それぞれ典型的なルイスの酸およびルイスの塩基である)、ローダミンBおよびメチレン・ブルー(=無作為に選択した色増感剤)を有する2,4,7-トリニトロフロレノン(2,4,7-trinitrofluorenone)である)。

特開昭63-232467(7)

光作用性の個々の層

番号	光作用性基質	ドーピング剤	活性剤	色増感剤
1	PVCa- 供与体	—	—	—
2	PVCa- 供与体	TNF- 受容体	—	—
3	PVCa- 供与体	—	HCl-酸	—
4	PVCa- 供与体	—	—	ローダミンB
5	PVCa- 供与体	TNF- 受容体	HCl-酸	—
6	PVCa- 供与体	TNF- 受容体	HCl-酸	ローダミンB
7	PVCa- 供与体	—	HCl-酸	ローダミンB
8	PVCa- 供与体	TNF- 受容体	—	ローダミンB
9	TNF- 受容体	—	—	—
10	TNF- 受容体	PVCa- 供与体	—	—
11	TNF- 受容体	—	NaOH-塩基	—
12	TNF- 受容体	—	—	メチレン・ブルー
13	TNF- 受容体	PVCa- 供与体	NaOH-塩基	—
14	TNF- 受容体	PVCa- 供与体	NaOH-塩基	メチレン・ブルー
15	TNF- 受容体	—	NaOH-塩基	メチレン・ブルー
16	TNF- 受容体	PVCa- 供与体	—	メチレン・ブルー

光活性二重層系状電池

中心電極	光作用層		電池の他の対向電極	透明な保護ケーシング
	内側	外側		
1 銅線	PVCa 供与体 層+上配系 加物	TNF 受容体 層+添加物	らせん状に付 着された導電 性ラッカー	ポリメチルメ タクリレート
2 カドミウ ム被覆ア ルミニウ ム線	セレン受容体 (蒸着)	PVCa 供与 体層+添加 物	蒸着された酸 化ナす導電性 接点	グロー放電 によるポリ ブチルメタ クリレート
3 アルミニ ウム線	非晶質シリ コン蒸着、ほ う素ドーピン グによりp形	TNF 受容体 +添加物	導電性ラツカ ー	ポリメチル メタクリレ ート

本発明の太陽電池装置、およびとくに中心電極と並置関係で平行に配置される糸状または線状の太陽電池について本発明の関連する回路により、p-i-n層構造の組合わせについて選択の範囲を広げることができる、すなわち、p層からn層およびn層からp層までの接合中に、好ましくは

本発明に従つて、上記供与体層を上記受容体層に組合わせて二重層を形成する。その二重層の光感度は個々の層の光感度より高い。有機供与体層を無機受容体層に組合わせることができ、たとえばセレン層をPVCa層に組合わせることができる。これとは逆に、無機受容体層を有機供与体層に組合わせて二重層を構成することもできる。

無機物質（たとえばシリコン）を含む公知の障壁層光電池の場合におけるように体積効果(volume effect)を達成するために有機物質を用いる場合には、その光電池の表面から少くとも数百 μm 〜約10 μm の所にpn接合を設ける必要がある。したがって、表面に近い体積の一部内ではその層の導電形は逆の導電形に変えられる。そのようにして、光を電力へ変換する効率を非常に高くすることが可能である。

本発明に従つて、たとえば下記の組合わせ構造を得ることができる。

完全にドーブされない作用を有する公知の真性(i-)層を、たとえばそれぞれ並置されている中心電極対の間に含むこと、または縦続構造(すなわち、二重直列回路構成)の態様、いかえれば(電極-p-n-i-p-n-電極)構造の態様で含むことである。前記並置された中心電極対はそのようにして対向電極となる。別の真性(i-)層を、各場合にp層とn層の間でその層のフレイに、すなわち、補強された障壁層として設けることもできる。

電極組立体に関しては、本発明は、相互に並置または重畳された関係で、かつ相互にある角度を成して配置された糸状または線状の中心電極が、それらの中心電極を囲んでいる保護層により一緒に電気的に接続されるような、複数の電極を備える電極組立体も提供するものである。

本発明の電極組立体の別の実施例では、平行な並置関係で配置されている糸状または線状の中心電極に、入射光から離れている側に配置されて、太陽電池の長手方向の少くとも主要部にわたつて

その半導体金属ケーシングへ電氣的に接続されている部分すなわち全体として平らな対向電極が組合わされるようにすることもできる。平らな対向電極が長手方向に条またはリボン状に分割される場合にもそうすることができる。

本発明に従つて、織られた、または編まれた、もしくは相互に織られた構造で糸状または線状太陽電池素子が一緒に接続されたとすると、縦糸と横糸の交点に縦横回路が存在し、両方の種類の中心電極が各糸交点において直列接続されるように、それぞれ反対のp-n層組立体(またはp-i-n層組立体)によりその横断面に関して形成できる。縦糸と横糸(または両方)に真性(i-)物質の外部層を更に設けることができ、それにより縦横接点が生ずる。更に、上記交点においては、構造はそれぞれの交差糸の間での融合すなわち強い電氣的導電接続を含む。

しかし、最も簡単な態様においては、そのような電極組立体のための本発明の織られた構造を、糸状または線状の太陽電池素子から横方向および

形とすることができる組合わされた有機太陽電池層と無機太陽電池層の少くとも一方を使用することにより、屈折率が非常に異なる物質の選択を増し、したがって、ひとたび受けた光の全反射の利用を改善する。

また、導電性の糸または線を対向電極として使用することもでき、糸状または線状の太陽電池素子はその対向電極の周囲にらせん形すなわちコイル状に巻かれる。

糸状または線状の太陽電池素子と同心状に配置され、かつ各場合に導電面が太陽電池素子の外側に沿い、かつその外側に對する対向電極の周囲に、糸状または線状の複数の太陽電池素子を環状(横断面が)または束の形に配置することもできる。

その種の太陽電池素子の複合構造をケーブル状構造に一緒によじることもでき、対向電極はケーブルの心に類似する態様で配置される。

本発明のとくに有利な実施例においては、外部の対向電極は導電性プラスチック材料を有することもできる。そのために、真性導電率と呼ばれる

縦方向に組立てることができる。それは同じ構造であつて、半導体層ケーシングの外側で、入射光から離れた側に配置されている対向電極へ電氣的に接続される。その対向電極は好ましくは広い性質すなわち平らな性質のものであり、かつ箔状とすることもできる。

並置関係でのみ配置されている本発明の個々の太陽電池素子の場合には、入射光から離れている側の金属化被覆の態様の外側周面に對向電極を設けることができる。その外側周面は凹面鏡に類似する反射効果を有する。

上記の好ましくは平らな対向電極も反射性となることができる。太陽電池素子の形、とくに横断面が円形または凸状である形により、太陽の位置に対して常に垂直に向けられている表面部分を構造が有する、いいかえると、反射現象を含まないようにし、他方、反射により受けた光を太陽電池素子の内部領域の境界層において吸収する。しかし、そのために、太陽電池素子の横断面を異ならせることができ、たとえば長円形またはプリズム

ものを含む導電性ポリマー化合物およびポリマーを使用することが可能である。導電性ポリマー化合物は、たとえばアルミニウム粉末、黒鉛粉末すなわちすず、およびスチールウールのような導電性充填材を含むプラスチック材料である。真性導電性プラスチック材料の例は適当な電子供与体(たとえば金属原子)または電子受容体(たとえばより素原子)をドーパされたプラスチック材料、たとえばポリアセチレン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリフェニレン、とくに、フタロシアニン・ポリマーを有するケブラー(Kevlar)として知られているアラミド・ポリマーのコエクストルダート(co-extrudate)でもある。

平らな形状で補強して使用するために、本発明に従つて、それぞれ隣接する層の間の間隙に整列するようにして、重ね合わされている層の中心電極が隣接する層の電極に対してずらされるように、太陽電池素子の複数の平行な層を重ねられた層構造で配置することも可能である。そのような構造においては、光波スペクトルを完全に使用するた

特開昭63-232467(9)

めに、種々の層は各種の半導体物質を用い、かつ種々の直径のものを使用できる。

そのために、対向電極を入射光から離れた側を再び導電性反射面とすることができる。

あるいは、重ね合わされている層または並置関係されている太陽電池素子の個々の中心電極が、適当な $p-n$ 被覆または $n-p$ 被覆および $p-i-n$ 被覆または $n-i-p$ 被覆をそれぞれ有する、縦続アレイにおける対向電極として互いに交番する関係でも機能する。

上記のようにして組合わされた糸状または線状の太陽電池素子と太陽素子に、太陽電池素子を相互に絶縁し、かつ電気的保護被覆として機能させるために被覆樹脂すなわち絶縁樹脂を設けることができる。その絶縁樹脂は酸化による分解と光による老化を防ぐのにも有効である。

本発明に従つて、たとえば、モノマー・メタクリル酸メチル、 n -メタクリル酸ブチル、またはけい酸エチルをグロー放電による重合化によつて、光作用層、おそらくその対向電極を含む光作用

層を、厚さが $0.01\mu m$ である完全に重合化された、抵抗値が高い強固で均質な誘電体層で被覆できる。

本発明に従つて、効率を高くするために、光作用障壁層の吸収範囲に波長を変換する蛍光染料をその層に加えることも可能である。

本発明に従つて、前記電気絶縁保護層を設けるために、透明で非導電性の適当な天然樹脂または合成樹脂を使用できる。本発明に従つて使用できる電気絶縁プラスチック材料は、たとえばポリエチレンおよび他のポリオレフィン、ならびにビニル重合体および共重合体のような硬化できる成型およびプレス材料、とくに各種のメタクリル酸およびヘロゲン支持 (bearing) ビニルポリマー、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアセテート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル・イミド、ポリズルホン、ポリウレタン、シリコン樹脂、およびセルローズの誘電体を含む。他の材料はフェノプラスト (phenoplast)、アミノプラスト、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステルおよびエポキシ樹脂を含む。

本発明に従つて構成される糸状または線状の太陽電池は非常に広い範囲の他の形で使用でき、したがつて、たとえば内壁および外壁のクラッドイングすなわちライニング (たとえば組立てられたタペストリ品目) として、窓領域を使用するカーテン品目として、およびたとえば、公知のフジシマホンダ電池 (他の無機半導体または有機半導体を被覆され、希望によりストロンチウムをドーブした TiO_2 の中心電極) において、拡張された活性電極表面領域により水素の加水分解のために使用できる。その場合には、縦続電池として本発明の構造を使用することにより、加水分解作業のために直接使用できる電圧が得られる。本発明のフリース型すなわち非線状構造もその使用に適当である。

本発明の更に別の面に従つて、糸状または線状太陽電池で構成された太陽電池装置の製造方法において、糸状または線状の金属製すなわち導電性中心電極に清浄工程と、被覆工程と、ドーピング工程および熱処理工程とを連続して行い、仕上げ

られた保護被覆を施されている中心電極を与えられた長さの部分であつて、所要の関係で互に関連させられる前記部分に分割する連続工程とを行う太陽電池装置の製造方法も提供するものである。

(実施例)

以下、図面を参照して本発明を詳しく説明する。

まず、相互に平行な重ねられた関係で配置されている複数の糸状または線状の太陽電池 2 を備えた太陽電池装置 1 が示されている第 1 図を参照する。太陽電池 2 は、中心電極 3 の周囲に光起電力を生ずるように動作する層 6 を有する。その層 6 はたとえば適当な前記したような半導体物質を含む。中心電極 3 の周囲にその中心電極 3 と同軸状に配置されている層 5 は複数の種々の層を含むことができる。たとえば、第 3 図に示すように、中心電極から外方へ考えると、 p 形半導体層 5 と、 n 形半導体層 4 と、それらの半導体層 5 と 4 の間に形成された障壁層すなわち接合層 8 と、おそらくは、外面 10 を保護して、層 6 の外面 10 に設けられている対向電極 9 を囲む絶縁層 17 とを含む。

特開昭63-232467(10)

む。ここで、糸状または線状の太陽電池の製造は、実際上は無限に長い糸または線の題様の中心電極を、必要な表面清浄部および表面被覆部に連続して通す連続工程で行われることに注目すべきである。それらの加工部を連続して通されている間に、中心電極の物質が、たとえばグロー放電またはコロナ放電によりまず清浄にされ、それから、後で付着する光電層に電氣的に良く接触させるために、結合剤（たとえば、厚さ約5mmの亜鉛）の薄い導電層を陰極スパッタリングにより付着させられる。

光作用、すなわち、光電性または光起電力性の単一層または二重層6、4、5を、連続する加工部において、一様な厚さの薄いコヒーレントな層の形で中心電極2に連続して付着させる。

低分子量の光作用性化合物の光電層を製造するために、それらの化合物をベンゼン、アセトン、塩化メチレン、エチレングリコール・モノエチル・エーテル等のような有機溶液またはそれらの混合溶液中に溶解する。その中に適当な結合剤（たとえば天然樹脂または合成樹脂）を前記ドーピン

グ剤およびできれば前記色増感剤とともに加える。結合剤樹脂に混合して光作用性化合物が用いられたとすると、その樹脂と光作用性化合物の混合割合を広い範囲で変えることができる。樹脂2部と光作用性物質1部を含む混合溶液から光作用性物質2部と樹脂1部を含む混合溶液までが好ましい。2つの物質の重量比が1対1である混合溶液がとくに有利である。

光作用性層自体が高重合物質であるとする、結合剤と希望のドーピング剤を加える必要はなく、色増感剤を重合光電物質の溶液中に加える。

たとえば浸漬、塗布、ローラーまたは吹付けにより被覆を付着できる。残っている溶液は加熱により除去する。

また、太陽電池2の被覆はスクリーン印刷法、蒸着または吹付け、あるいはノズルの中の引張り作業により付着できる。この連続作業を1回行い間に求められている個々の層のドーピング作業は被覆作業のそれぞれの中間工程、および求められることがある中間加熱工程において行うことが好

ましい。それぞれの被覆の誘導加熱と、中心電極の内部からの中心電極による加熱との少くとも一方が有利であり、かつ好ましい。同様に、少くとも連続工程の最初において金属製中心電極により糸状電極自体を抵抗加熱することも可能である。

対向電極9を光作用層6の外側10に取付けるために、化学めつきまたは電気めつき、金属箔の張付け、金属の蒸着、火炎溶射、陰極スパッタリング、プラズマ法、または金属や黒鉛を充てんされた被覆物質を塗布するというような各種の方法を採用できる。

第3図を参照して、横断面が半円形の対向電極9を、たとえば一方の側からマスクを通じて吹付けにより製作できる。そうすると、糸状太陽電池のうち吹付けジェットから離れている方の側は被覆されない。そのようにして、半円形、すなわち、全体として凹状であつて、内部に面する側に反射面が設けられている対向電極9は太陽電池内で凹面反射鏡として機能する。

この太陽電池の層構造が完成した後で、糸また

は線を希望の長さの部分に切断し、被覆を選択的に除去することにより、第1図と第2図に3aで示されているように、中心電極3に短い接点領域が露出される。その場所において太陽電池は電氣的に接続される。

光起電力層が付着されているケーシング構造6のそれぞれの厚さに応じて、たとえば、とくに薄い有機物ケーシング構造6の場合には、中心電極3は電池の横断面の主部を占めることがあり、その場合には、完全に金属構造である中心電極3も細い編み線で構成されたものとできるからたわむことができる。

一方、第4図を参照して、ケーシング6を構成している層構造の厚さと中心電極3の直径との関係もケーシング構造6の利益のために移すことができる。

外部対向電極が不要であれば、たとえば第3図に参照符号17で示されている絶縁層を光起電力層6すなわちケーシング構造6の外側の周囲に直接設けることができる。

特開昭63-232467(11)

しかし、別の実施例においては、個々の太陽電池の周囲にはどのような絶縁も不要である。

次に、それぞれの層内で互いに平行に配置されている糸状太陽電池の重ね合わされている関係を示す第5図を参照する。個々の太陽電池素子2が互いに必要以上に入射光を通ることがないように、各太陽電池素子2がその半径の長さに対応する距離だけ互いに横方向にずらされている、参照符号12で示されている太陽電池の平行な層に加えて、第5図の組立体は、横断面が太陽電池素子2の横断面より小さく、隣接する太陽電池素子の円形横断面の間の間隙中に配置されている太陽電池素子2も含む。第5図に示されている構造においては、光感度が異なる太陽電池を一緒に組み合わせることができる。短い波長と光に対する光感度が高い太陽電池は第5図の下側の位置に配置することが好ましい。

第5図に示されている太陽電池素子2と2の外周面が十分に密着して、電荷がそれらの素子の外側層を通じて妨害なしに自由に流れることができ

るようにする。太陽電池素子2、2は外部絶縁する必要はないが、入射光11により発生された電荷を平らな金属製または金属化された、もしくは導電性の対向電極9へ直接導く。

次に第6図を参照する。太陽電池素子2は縦糸と横糸により織られた織物構造13の形で相互に接続できることがこの図からわかる。織物構造の個々の太陽電池2の縦糸の交点の下側で対向電極9に接続されて、中心電極3と、反射性でもある対向電極9との間を電荷が流れるようにする。

一緒に圧接されていること、またはその熱処理もしくは導電性接着剤を用いることにより、第6図に参照符号13aで示されているように接触作用を、織物構造を構成している糸の交点において互いに接触しているような太陽電池の外側において増大される。

第6図に示されている織物状太陽電池装置の横糸と縦糸が、保護層4、5を製作する被覆作業中に異なって組立られる、すなわち、逆に組立てられたとすると、それらの太陽電池は縦続電池として

動作できる(それについては第12図~第15図を参照されたい。それらの図については後で詳しく説明する)。たとえば、その場合には、横糸のn形作用表面層が、縦糸のp形作用表面との交点において電気的に伝達接触する。その構造においては、平らな対向電極9はもはや不要であるが、電荷キャリアは縦糸の中心電極3と横糸の中心電極3とから(2倍の電圧で)取出される。その実施例においては、太陽電池素子1は半透明のカーテン構造の態様をとることもできる。

次に、同様なやり方で構成できるフリース構造すなわち不織構造14を示す第8図を参照する。この構造においては、中心電極3は電流母線29へ直接され、太陽電池2の外側が、対向電極として作用する平らな導電路すなわちトラック24へ電気的に接続される。

第7図および第11図において、対向電極は導電性の糸または線、金属製または金属化された糸または線であつて、各太陽電池2のケーシング部分へらせん状に巻かれ、または第7図に示すよう

に、太陽電池素子2自体の周囲にらせん状に巻かれる。

第11図は糸状太陽電池2を示すものであつて、この太陽電池は、ケーブル状または束状の構造で対向電極9としてその糸の周囲に配置される。複数の中心電極3が対向電極9に電気的に関連させられる。

第9図と第10図に示すように、個々の太陽電池素子2の横断面は円形以外の形とすることもできる。第9図に示されている太陽電池装置において用いられているようにプリズム形横断面の場合には、有利な内部全反射を行わせるために特定のプリズム角度を定めることができる。その構造においては、凹面18を入射光11が入射する側に設けることができる。

第10図に示す長円形横断面の太陽電池素子2は、最初は円形横断面の太陽電池素子2を、平行な層12に互いに並べてプレスすることにより製作できる。

n形半導体層4とp形半導体層5により形成さ

特開昭63-232467(12)

れたケーシング構造6の上記層構造は、1つまたは複数の真性である、好ましくはドーブされていない1層7に組合わせることにより補充できる。そのため、太陽電池素子2の糸状構造がとくに良く適する。

次に第13図を参照する。複数の太陽電池素子2がキャリア上で互いに平行に、ある間隔をおいて配置される。隣接する2個の各太陽電池素子2はそれぞれ逆の層構造のものであるから、並置されている2個の各中心電極3はそれぞれ逆の電極を形成して、種々の電流母線23へ接続される。それらの母線は第12図に示されている状況にも対応する。

第12図に参照符号10aで示されている随意の接触補強構造の代りに、第13図においては糸状の太陽電池素子2は1層7に埋込まれ、その1層により一緒に縦続接続される。

第14図に示されている構造においては、障壁層を拡大するために、前記1層7はケーシング構造6の内部、更に詳しくいえば障壁層の場所に埋

込まれる。

第15図に示されている構造においては、平行に並置された関係で配置されている太陽電池素子2は付加包囲1層7により互いに接触させられる。

次に第16図を参照する。この図に示されている構造は第9図に示されている構造にほぼ対応するものであつて、層方向の太陽電池構造1の変更を含むものである。更に詳しくいえば、1層7を含むものであつて、第16図に矢印Bで示すように、入射光11が入射する構造表面まで1層7は延びる。第16図において、太陽電池素子の重ね合わされている平行な層12は参照符号4で示されているようにn層により囲まれ、したがって対向電極9を構成する下側電極はp層5により囲まれる。2つの電極の被覆は1層により一緒に電気的に接続できる。

例により説明した上記諸実施例は、非常に広範囲の電極組立体における、糸状または線状太陽電池の広範囲な可能な用途を示すものである。

次に、太陽電池装置1の別の実施例を示す第17

図と第18図を参照する。この実施例においては、平行に並置された関係で配置されている中心電極3はp層5またはn層4の形のケーシング部分である1つの半導体層によつて囲まれるだけである。太陽電池素子2の構造を構成するために、それぞれの物質(すなわち、それぞれn形物質またはp形物質)の層に埋込まれて、対向電極9を構成している導電性キャリアへ接続される。糸素子の周囲の外側ケーシング部分として、1層をp層とn層の間に含ませることもできる。太陽電池素子2は入射光11が入射する側を凸状とすることもできる。

第18図に示されている構造においては、周縁部が互いに接触しない複数の並置されている太陽電池素子が、光起電力物質で被覆されている対向電極9の上に配置される。この構造においては、対向電極の1番上のp層5が、中心電極3の周囲に配置されているp層5へ、n層4の上に参照符号7で示されているそれぞれの1層ケーシング部分により接続されて、対向電極9とそれぞれの中

心電極3の間に縦続電池構造を構成する。この構造においては、1層または別の1層を含んでいることが別の実施例のみであることが明らかに示されている。

最後に第19図を参照する。糸状または線状の太陽電池2と平らな太陽電池構造の組合わせを用いる場合には、第19図に示す断面図から明らかにわかるように、太陽電池素子の一方の側を平らにし、または一方の側の物質を除去することによつて、各種の電池の間の接触面に、それにより太陽電池の内部抵抗を低くするために、拡大された領域の複雑な表面部分を設けることができる。あるいは、第19図において、個々の太陽電池素子2は、おそらくはその太陽電池素子の側面位置の平らにされた部分により互いに密接することもできる。接触面のそのような増大は前記諸実施例においても行うことができる。

4. 図面の簡単な説明

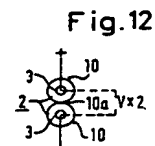
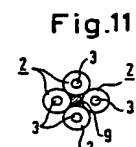
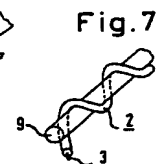
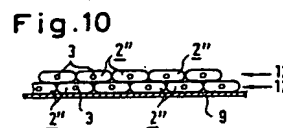
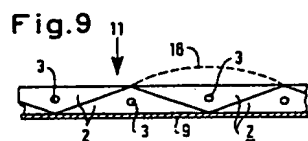
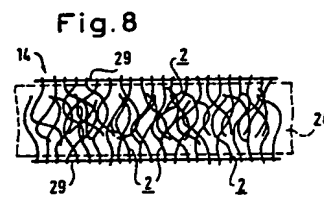
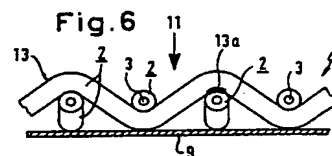
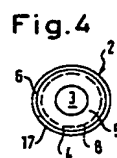
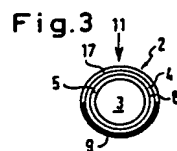
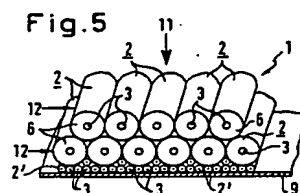
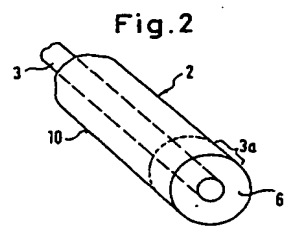
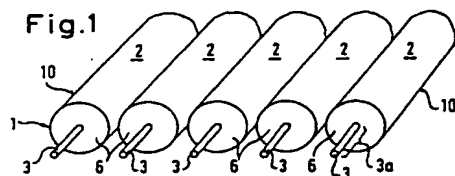
第1図は本発明の太陽電池装置の基本的な実施例の一部を切欠いて示す斜視図、第2図は第1図

特開昭63-232467(13)

に示されている本発明の個々の太陽電池素子の一部を切欠いて示す斜視図、第3図は第2図に示されている本発明の太陽電池素子の一実施例の断面図、第4図はたとえば第2図に示されている本発明の太陽電池素子の別の実施例の断面図、第5図は本発明の太陽電池装置の別の実施例の一部を切欠いて示す斜視図、第6図は織られた織物構造の態様である本発明の別の実施例の一部を切欠いて示す縦断面図、第7図は本発明の別の実施例の一部を切欠いて示す斜視図、第8図はフリース織物構造すなわち不織織物構造である本発明の装置の別の実施例の一部を切欠いて示す平面図、第9図は第1図に示されている本発明の太陽電池装置の別の太陽電池素子の平らな構造の一部の断面図、第10図は第5図に示されている実施例にほぼ類似する本発明の太陽電池装置の太陽電池素子の別の実施例の一部の断面図、第11図はたとえばケーブル構造または束構造である本発明の太陽電池装置の別の実施例の線図的断面図、第12図は変更した電極組立体を有する、本発明の太陽電池装

置の縦続関係で接続されている太陽電池装置の線図的断面図、第13図は別の半導体層構造を有する、互いに平行な関係で配置されている本発明の太陽電池の層の線図的断面図、第14図は第13図に示されている実施例を変更した実施例の断面図、第15図は第13図に示されている実施例を更に変更した実施例の断面図、第16図は糸の横断面が異なる本発明の二重層構造を示す断面図、第17図は本発明の原理に合致する電極組立体を使用する本発明の基本的な態様の断面図、第18図は本発明の電極組立体の更に別の実施例の断面図、第19図は本発明の更に変更した組合わせ実施例の部分の断面図である。

1・・・太陽電池装置、2・・・太陽電池素子、3・・・中心電極、4・・・n形半導体層、5・・・p形半導体層、6・・・光起電力層、8・・・障壁層、9・・・対向電極、10・・・層6の外周、12・・・平行な層、13・・・織物構造、14・・・不織織物構造、20・・・キャリア、23・・・電流母線。



特開昭63-232467(14)

Fig.13

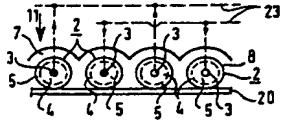


Fig.14

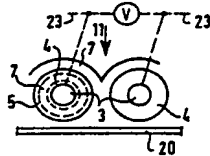


Fig.15

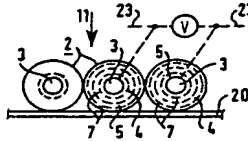


Fig.16

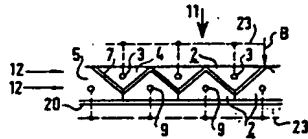


Fig.17

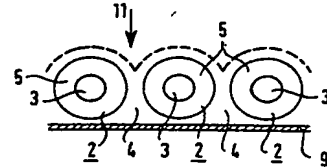


Fig.18

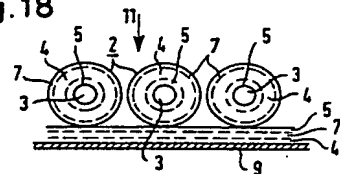
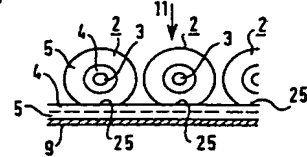


Fig.19



手続補正書(方式)

特許庁長官殿

昭和 63 年 4 月 5 日

1. 事件の表示

昭和 63 年 特 許 願 第 3925 号

2. 発明の名称

太陽電池装置およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

名称(氏名) ヘルムート・ヘーケル(ほか1名)

4. 代理人 〒100 居所

東京都千代田区永田町2丁目4番2号

外 務 省 特 許 審 判 部 内

電 話 (581) 0 9 6 1 (代表)

FAX (581) 5 7 5 4

氏名 (5462) 弁護士 山 川 政 樹

5. 補正命令の日付 昭和 63 年 3 月 29 日

補正により増加する発明の数

6. 補正の対象

明 細 書

7. 補正の内容

明細書の序文(内容)を修正する